

03,08

## Исследование транспортных свойств катионзамещенных твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$

© С.С. Аплеснин<sup>1,2</sup>, О.Б. Романова<sup>1</sup>, А.М. Харьков<sup>2</sup>, А.И. Галяс<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия<sup>2</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия<sup>3</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: rob@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2014 г.)

Проведены исследования электрических свойств и термоэдс твердых растворов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с концентрацией замещения ( $0 < X \leq 0.2$ ) в интервале температур 77–1050 К. Обнаружен полупроводниковый тип проводимости, а также смена знака термоэдс с положительного на отрицательный с ростом концентрации замещения в  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Установлено, что энергия активации уменьшается с увеличением концентрации иттербия. В модели примесных донорных  $4f$ -состояний получено удовлетворительное согласие с данными по электросопротивлению и термоэдс.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-02-00125\_а и 15-02-01445\_а.

### 1. Введение

Соединения с редкоземельными элементами обладают необычным сочетанием физических свойств и являются привлекательными в связи с возможностью их использования в качестве элементной базы в микроэлектронике, спинтронике и сенсорных устройствах [1]. В настоящее время интенсивно исследуются магнитные материалы, обнаруживающие сильную взаимосвязь между электрическими и магнитными подсистемами, которая проявляется в ряде фазовых переходов (таких как металл–диэлектрик, магнитные фазовые переходы, включая изменения магнитных свойств без изменения магнитной симметрии [2,3]), а также магниторезистивном эффекте. Согласно проведенным ранее исследованиям, перспективными материалами для изучения этих эффектов являются катионзамещенные соединения  $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Me}$  —  $3d$ -металл) [4,5] и  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) [5,7] синтезированные на основе антиферромагнитного полупроводника моносульфида марганца. В результате исследования электрических и термоэлектрических свойств сульфидов  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Sm}$ ) выявлено наличие фазовых переходов типа металл–диэлектрик как по концентрации, так и по температуре, обнаружено изменение коэффициента термоэдс в зависимости от концентрации замещающего элемента на несколько порядков, а также смена типа проводимости от  $p$ - к  $n$ -типу [8–10]. Соединения на основе гадолиний-марганцевых сульфидов обнаруживают довольно высокие значения коэффициентов термоэдс [11], что имеет практическую значимость в разработке новых материалов для датчиков температуры, широко используемых в металлургической отрасли.

Предполагается, что при замещении катионов марганца ионами иттербия давление, оказываемое бли-

жайшим окружением, приведет к смене валентности ионов иттербия и образованию металлической связи, как это наблюдалось в соединениях  $\text{YbS}$  под давлением. Сульфид иттербия при нормальном давлении полупроводник с прямой щелью в спектре электронных возбуждений  $\sim 1.3$  eV и непрямой щелью  $\sim 1.0$  eV между полностью занятым  $4f$ -состоянием и свободными  $sd$ -зонами состояниями [12], которые расположены по энергии на 4 eV выше  $3p$ -валентной зоны ионов серы. Под действием давления щель монотонно уменьшается  $dE_g/dp = -6 \pm 1$  eV/kbar [13], при 8 GPa зоны перекрываются и возникает металлическое состояние [14]. При 10 GPa наблюдается квантовый резонанс, т.е. суперпозиция  $f^{13}$ - и  $f^{14}$ -состояний и изменение валентности от 2 к 4. Плотность носителей тока на один ион иттербия составляет 0.4 [14].

Если принять валентность металла, равной +3, а серы –2, то в каждой элементарной ячейке, содержащей четыре формульные единицы  $\text{YbS}$ , окажется четыре электрона, не участвующих в связи  $\text{Me}-\text{S}$ . Эти электроны перейдут на связь  $\text{Me}-\text{Me}$  и будут коллективизированы. Образование химических связей между ионами иттербия и марганца индуцирует перестройку электронной структуры в твердом растворе и приведет к изменению транспортных свойств.

Замещение марганца редкоземельным элементом приведет к сдвигу  $f$ -уровня. Здесь возможно несколько вариантов. Если  $f$ -уровень попадает в зону проводимости, электрон переходит с  $\text{Re}$ -иона на  $d$ -уровень редкоземельного иона либо остается ниже дна зоны проводимости, продолжая быть связанным с донором. Если концентрация подобных центров невелика (меньше критической концентрации для образования примесной зоны или порога протекания), то вещество останется полупроводником. В случае расположения  $f$ -уровня

в запрещенной зоне вблизи химического потенциала возможно появление экстремумов в температурной зависимости сопротивления при смещении химического потенциала с повышением температуры. Близость  $f$ -уровня к химическому потенциалу может привести к значительной величине термоэдс.

В результате представляется актуальным синтезировать новые катионзамещенные сульфидные соединения  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , допированные редкоземельными элементами с переменной валентностью, и определить влияние электронной структуры и радиуса редкоземельного иона Yb на транспортные свойства соединений  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  в широких областях концентраций и температур.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез образцов  $\text{Re}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  описан в работах [6,15]. Рентгеноструктурный анализ сульфидов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  проводился на установке DRON-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при температуре 300 К после их получения и после измерений. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированные соединения являются однофазными и обладают гранецентрированной кубической структурой типа NaCl, типичной для моносульфида марганца. С увеличением степени катионного замещения ( $x$ ) параметр элементарной ячейки  $a$  линейно растет (рис. 1).

Измерения электросопротивления были проведены компенсационным четырехзондовым методом на постоянном токе в интервале температур 77–1050 К. Температурные зависимости электросопротивления для твердых растворов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  приведены на рис. 2 и 3. Для составов с  $x \leq 0.1$  они имеют типичный полупроводниковый тип и качественно не отличаются от температурной зависимости удельного сопротивления для моносульфида марганца [16]. При нагревании твердого раствора  $\text{Yb}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{S}$  энергия активации увеличивается в 1.7 раза при  $T = 440$  К. С ростом concentra-

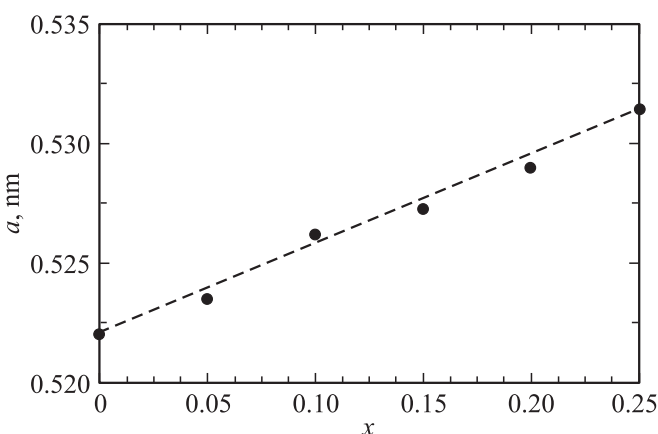


Рис. 1. Концентрационная зависимость постоянной решетки для образцов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

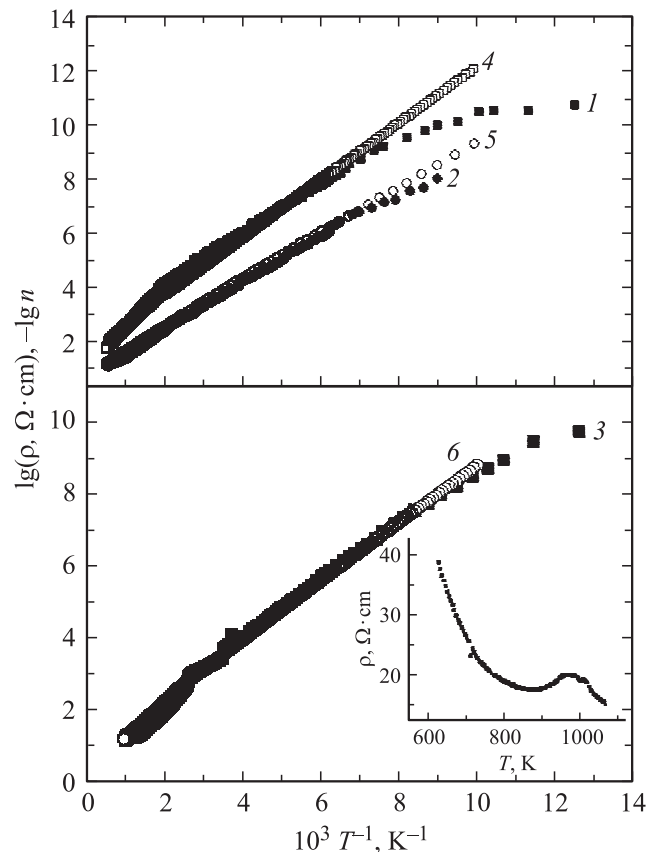


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления сульфидов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с концентрацией  $x = 0.05$  (1), 0.1 (2), 0.15 (3) и концентрации электронов ( $n$ ) в зоне проводимости, найденной из уравнения (1) с параметрами  $E_g = 1.54$  eV,  $E_{f0} = 0.51$  eV,  $A = 55$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.05$  (4);  $E_g = 1.37$  eV,  $E_{f0} = 0.32$  eV,  $A = 8$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.1$  (5);  $E_g = 1.2$  eV,  $E_{f0} = 0.34$  eV,  $A = 25$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.15$  (6). На вставке представлена температурная зависимость удельного электросопротивления для состава  $x = 0.15$ .

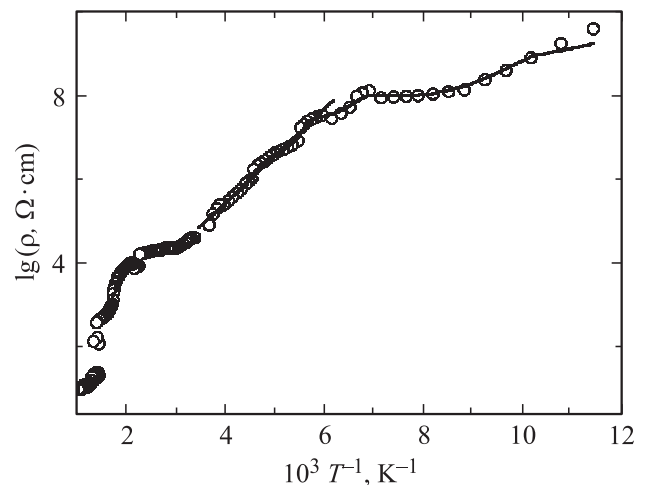
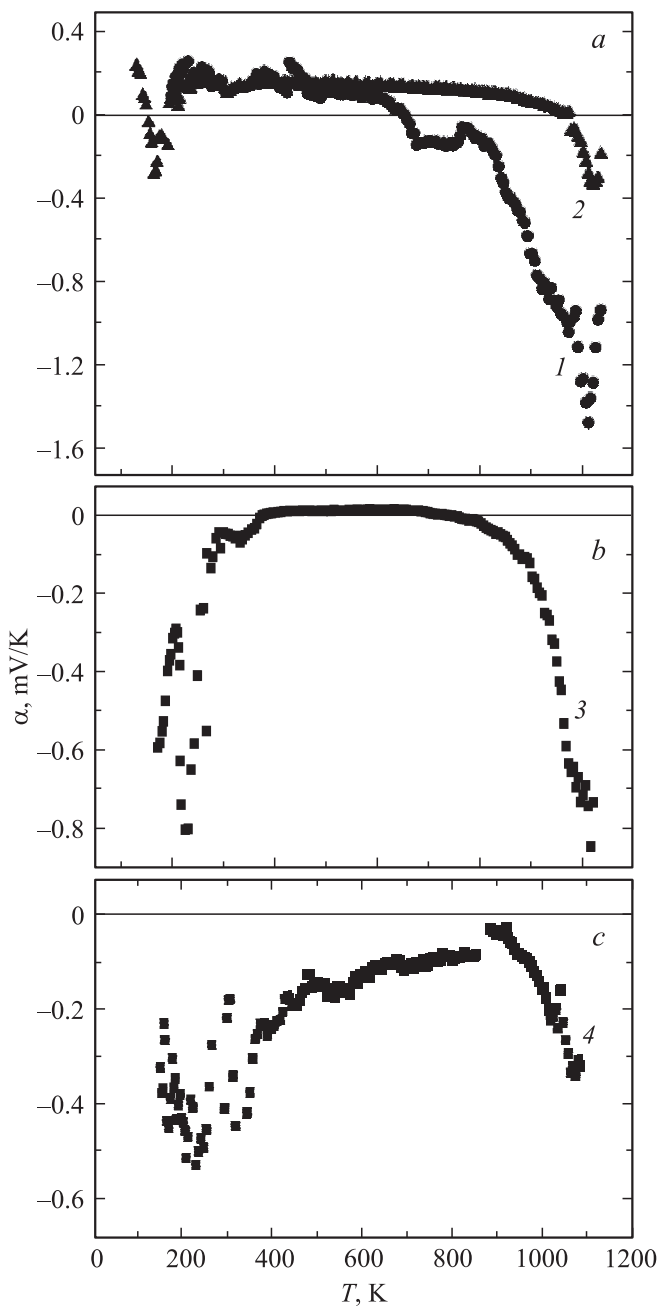


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления для  $\text{Yb}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{S}$ .



**Рис. 4.** Температурная зависимость коэффициента термоэдс  $\alpha$  для составов с  $x = 0.05$  (1),  $0.1$  (2),  $0.15$  (3) и  $0.2$  (4) твердых растворов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ .

ции  $x$  замещения изменение величины энергии активации уменьшается и температура сдвигается в область низких значений до  $T = 390$  К для  $x = 0.1$ . Замещение марганца иттербием приводит к росту концентрации носителей тока и уменьшению энергии активации. Энергии примесных состояний  $E_i$  находятся ниже дна зоны проводимости  $E_c$  в запрещенной зоне. Абсолютное значение энергии  $E_i$  уменьшается с увеличением концентрации.

Для состава с  $x = 0.15$  можно установить корреляцию между температурным поведением электросопротивления и восприимчивости [17]. При  $T = 288$  К наблюда-

ется скачок электросопротивления, связанный с уменьшением величины удельного сопротивления в 2 раза и ростом обратной восприимчивости. В области высоких температур  $880 < T < 1020$  К наблюдается небольшой максимум электросопротивления:  $(\rho(T = 960 \text{ К}) - \rho(T = 880 \text{ К}))/\rho(T = 960 \text{ К}) = 0.1$  (вставка на рис. 2). Этот максимум обусловлен совпадением  $4f$ -уровня с уровнем Ферми при его смещении от дна зоны проводимости к середине запрещенной зоны при высоких температурах, при которых электроны рассеиваются на  $f$ -центрах в результате  $d-f$ -обмена.

Для состава с  $x = 0.2$  максимум исчезает и наблюдается скачок с изменением удельного сопротивления в 3 раза при  $T = 700$  К. Для этого состава можно выделить два температурных интервала:  $110 < T < 150$  К и  $325 < T < 460$  К, где сопротивление не зависит от температуры, что характерно для примесного типа полупроводников. В окрестности температуры Нееля  $T_N = 102$  К производная сопротивления по температуре  $d\rho(T)/dT$  имеет максимум, что типично для спиновых поляронов. Появление скачка электросопротивления при  $T = 700$  К, возможно связано со структурными искажениями в решетке.

Замещение марганца иттербием качественно меняет температурную зависимость термоэдс по сравнению со случаем  $\text{MnS}$  [16]. С ростом температуры наблюдается изменение знака термоэдс с положительного на отрицательный при  $T = 650$  К для  $x = 0.05$  и в интервале  $150 < T < 200$  К, а также при  $T > 950$  К для  $x = 0.1$  (рис. 4, а). Для концентраций вблизи концентрации протекания ионов иттербия по решетке значение термоэдс во всем температурном интервале имеет отрицательный знак и обнаруживает два максимума (по абсолютной величине) при  $T = 225$  К и  $T = 1000$  К для  $x = 0.15$  (рис. 4, б) и при  $T = 245$  К и  $T = 1090$  К для  $x = 0.2$  (рис. 4, с). Низкотемпературные максимумы находятся вблизи температуры Дебая  $T_D = 240$  К с максимальной плотностью акустических фононных мод и вызваны увлечением электронов фононами.

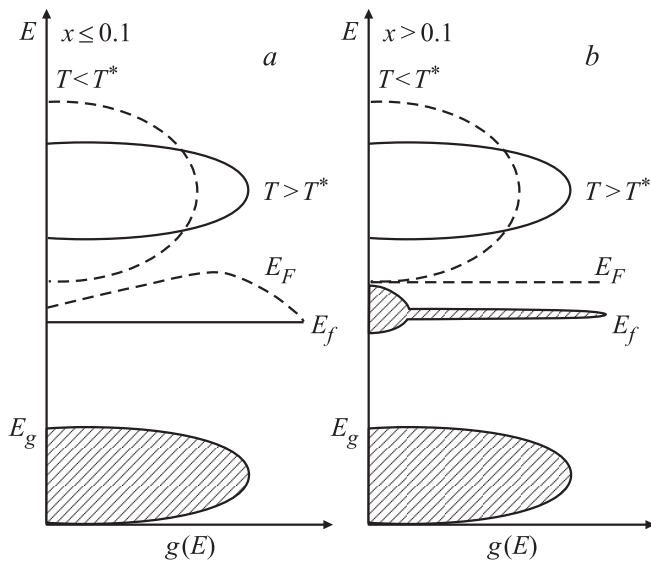
Для объяснения кинетических свойств твердых растворов  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  рассмотрим электронную структуру полупроводника, где в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости находится донорный уровень, соответствующий  $4f$ -электронам иттербия. Уравнение для энергии Ферми имеет вид [18]

$$n_c \exp(-|E_F|/k_B T) = n_i / [1 + \exp((|E_F| - |E_f|)/k_B T)] + \rho_v \exp((-|E_g| + |E_F|)/k_B T),$$

$$n_c = 2((2\pi m_n k_B T)/(2\pi\hbar)^2)^{3/2},$$

$$\rho_v = 2((2\pi m_p k_B T)/(2\pi\hbar)^2)^{3/2}. \quad (1)$$

В проведенных вычислениях эффективная масса электронов  $m_n$  равна массе дырок  $m_p$ , величина энергии в (1) отсчитывается от дна зоны проводимости (рис. 5).



**Рис. 5.** Температурная зависимость энергии  $4f$ -уровня  $E_f$  и энергии Ферми  $E_F$  определенных из уравнения (1) с параметрами  $E_g = 1.54$  eV,  $E_{f0} = 0.51$  eV,  $A = 55$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.05$  (a) и  $E_g = 1.2$  eV,  $E_{f0} = 0.34$  eV,  $A = 25$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.15$  (b).

Далее использованы абсолютные значения энергий ( $E_F$ ,  $E_f$ ,  $E_g$ ). Концентрация электронов на  $4f$ -уровне соответствует концентрации ионов иттербия  $n_i = x$ . В интервале температур  $390 < T < 440$  К возможна конденсация локальных мод октаэдра, которые расположены вблизи границы раздела ионов Mn–Yb. Изгибная мода октаэдра приведет к расщеплению  $t_{2g}$ -состояний электронов, смещению зоны проводимости и уменьшению энергетического интервала между  $f$ -уровнем и дном зоны проводимости. В модели это учитывается путем сдвига  $f$ -уровня относительно дна зоны проводимости

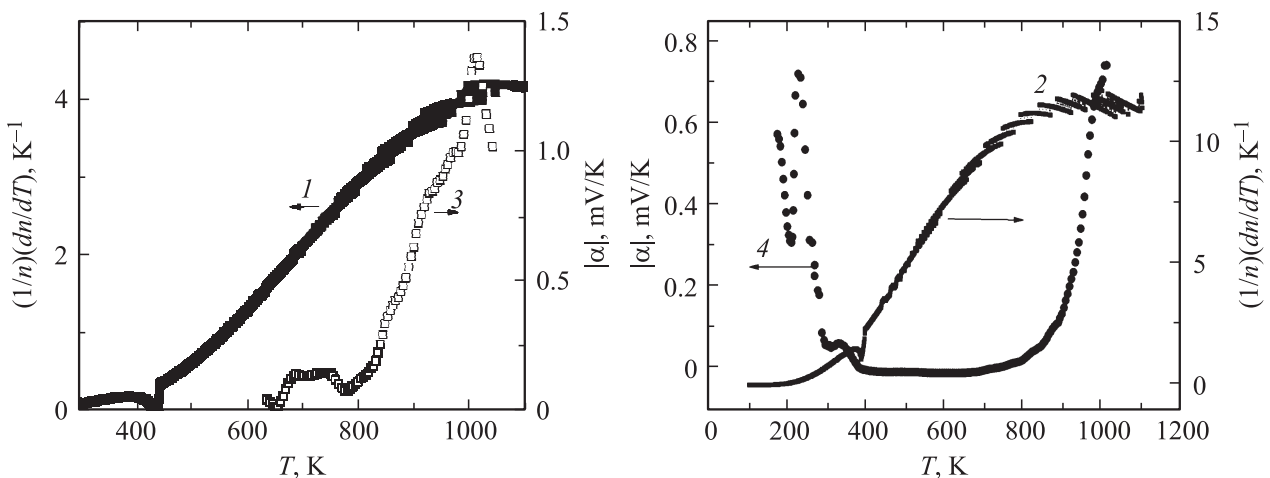
по степенному закону

$$\begin{cases} E_f = |A(T^* - T)^{0.5} + E_{f0}|, & T < T^*, \\ E_f = |E_{f0}|, & T > T^*. \end{cases} \quad (2)$$

Три подгоночных параметра ( $A$ , ширина запрещенной энергетической зоны  $E_g$ , положение  $4f$ -уровня  $E_{f0}$  относительно дна зоны проводимости) определяются исходя из условий наилучшего согласия температурных зависимостей концентрации электронов проводимости с экспериментальными данными по сопротивлению, т.е. из минимума функционала  $(n(T) - \rho(T))$ . Энергия активации в области низких и высоких температур зависит от положения примесных уровней в запрещенной зоне. Температура  $T^*$ , при которой энергия активации увеличивается, взята из данных по электросопротивлению. Температурная зависимость вычисленной энергии Ферми представлена на рис. 5. Энергия Ферми и  $4f$ -уровень пересекаются при высоких температурах для всех составов.

На рис. 2 представлены вычисленные температурные зависимости концентрации носителей тока для следующих параметров:  $E_g = 1.54$  eV,  $E_{f0} = 0.51$  eV и  $A = 55$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.05$ ,  $E_g = 1.37$  eV,  $E_{f0} = 0.32$  eV и  $A = 8$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.1$ ,  $E_g = 1.2$  eV,  $E_{f0} = 0.34$  eV и  $A = 25$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.15$ . Удовлетворительное согласие концентрации носителей тока и сопротивления в зависимости от температуры указывает на то, что механизм сопротивления обусловлен электронами донорных состояний  $4f$ -уровней в температурном интервале  $100 < T < 800$  К.

На основе вычисленной температурной зависимости концентрации носителей тока можно объяснить высокотемпературные аномалии термоэдс. Градиент температуры приводит к возникновению диффузионного



**Рис. 6.** Температурная зависимость относительного изменения концентрации электронов  $(1/n)(dn/dT)$ , вычисленной из уравнения (1) с  $E_g = 1.54$  eV,  $E_{f0} = 0.51$  eV,  $A = 55$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.05$  (1) и  $E_g = 1.2$  eV,  $E_{f0} = 0.34$  eV,  $A = 25$  eV · K<sup>-0.5</sup> для  $x = 0.15$  (2), и температурная зависимость абсолютного значения термоэдс для образцов  $Yb_xMn_{1-x}S$  с  $x = 0.05$  (3) и  $0.15$  (4).

тока электронов с плотностью тока  $j = Dq|dn/dl| = Dq|dn/dT|(1/l)(dl/dT)l = Dql(|dn/dT|)(1/\beta)$ , где  $D$  — коэффициент диффузии электронов,  $q$  — заряд электрона,  $l$  — длина образца,  $\beta$  — коэффициент теплового расширения образца. Разность потенциалов в замкнутой цепи при наличии градиента температур представим в виде  $U = El = j\rho l = l^2\rho qD(|dn/dT|)(1/\beta)$ . В наших образцах электросопротивление определяется в основном концентрацией носителей тока  $\rho \sim 1/n$ , и величина термоэдс  $\alpha \sim (1/n)|dn/dT|$ . Относительное изменение концентрации с температурой  $(1/n)(dn/dT)$  представлено на рис. 6 и имеет максимум в температурной области  $950 < T < 1050$  К, где наблюдается максимальная величина термоэдс. В области высоких температур теоретические оценки термоэдс  $\sim 1$  мВ/К удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для  $\rho = 0.1 \Omega \cdot \text{м}$ ,  $\beta = 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ .

### 3. Заключение

Таким образом, в работе изучено влияние допирования редкоземельным элементом с переменной валентностью (иттербием) на транспортные свойства образцов системы  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . При замещении ионов марганца иттербием сохраняется полупроводниковый тип проводимости в интервале концентраций  $0 < x < 0.2$ . Установлено увеличение энергии активации при нагревании образца в температурном интервале  $380 < T < 440$  К для всех составов. Выявлена смена знака термоэдс, а также изменение типа носителей тока как по температуре для  $x \leq 0.1$ , так и по концентрации (с положительного на отрицательный). Для концентраций вблизи концентрации протекания ионов иттербия по решетке обнаружены максимумы термоэдс по абсолютной величине при  $T = 225$  и  $1000$  К для  $x = 0.15$  и при  $T = 245$  и  $1090$  К для  $x = 0.2$ . Высокотемпературный максимум связан с диффузией электронов и обусловлен совпадением энергий  $4f$ -уровня и уровня Ферми, а низкотемпературный вызван увлечением электронов фононами.

### Список литературы

- [1] W. Ehrenstein, N. Mazur, J. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [2] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [3] S.S. Aplesnin. *Spin liquid and quantum effect in antiferromagnets*. Palmarium Academic Publ. (2012). 140 p.
- [4] S.S. Aplesnin, O.B. Romanova, M.V. Gorev, D.A. Velikanov, A.G. Gamzatov, A.M. Aliev. *J. Phys.: Cond. Matter* **25**, 025 802 (2013).
- [5] S.S. Aplesnin, A.M. Har'kov, E.V. Eremin, O.B. Romanova, D.A. Balalev, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. *J. IEEE Trans. Magn.* **47**, 4413 (2011).
- [6] Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, С.С. Аплеснин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **72**, 1115 (2008).
- [7] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, Д.А. Великанов, Д.А. Балаев, А.Д. Балаев, К.И. Янушкевич, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, О.Н. Бандурина. *ЖЭТФ* **133**, 875 (2008).
- [8] O.B. Romanova, L.I. Ryabinkina, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin, D.A. Velikanov, D.A. Balaev, A.I. Galyas, O.F. Demidenko, G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich. *Solid State Commun.* **150**, 602 (2010).
- [9] S. Aplesnin, O. Romanova, A. Harkov, D. Balaev, M. Gorev, A. Vorotinov, V. Sokolov, A. Pichugin. *J. Phys. Status Solidi B* **249**, 812 (2012).
- [10] С.С. Аплеснин, А.М. Харьков. *ФТТ* **55**, 69 (2013).
- [11] А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова. *ФТТ* **52**, 639 (2010).
- [12] K. Syassen, H. Winzen, H.G. Zimmer, H. Tups, J.M. Leger. *Phys. Rev. B* **32**, 8246 (1985).
- [13] D.R. Adhikari, R.K. Upadhyay, V.K. Singh, G.C. Joshi. *Ind. J. Theor. Phys.* **50**, 119 (2002).
- [14] M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai, T. Nanba. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 237 202 (2009).
- [15] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **51**, 661 (2009).
- [16] H.H. Heikens, C.F. van Bruggen, C.J. Haas. *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 833 (1978).
- [17] S.S. Aplesnin, A.M. Kharkov, O.B. Romanova, M.N. Sitnikov, E.V. Eremin, M.V. Gorev, K.I. Yanushkevich, V.V. Sokolov, A.Yu. Pichugin. *J. Magn. Magn. Mater.* **352**, 1 (2014).
- [18] Н.А. Поклонский, С.А. Вьрко, С.Л. Поденок. *Статистическая физика полупроводников*. КомКнига, М. (2005). 264 с.